

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

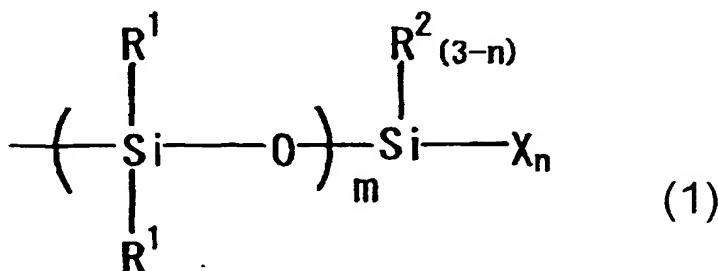
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085024 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 59/02, 65/18, 59/20, C08F 8/42 (74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04460
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 8 日 (08.04.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-105242 2002 年 4 月 8 日 (08.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 良行 (KOHNO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒673-0018 兵庫県 明石市 西明石北町 3 丁目 3-2 6-1 0 3 Hyogo (JP). 尾高 英年 (ODAKA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県 高砂市 高砂町沖浜町 4-1 0-3 6 Hyogo (JP). 安藤 寛 (ANDO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒673-0849 兵庫県 明石市 茶園場町 3-2-7 1 8 Hyogo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC POLYMERS HAVING AT THE ENDS EPOXY- AND/OR OXETANYL-CONTAINING SILICON GROUPS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 末端にエポキシ基および/またはオキセタン基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造方法



and/or an oxetanyl group; m is an integer of 0 to 20; and n is an integer of 1, 2, or 3.

(57) Abstract: Organic polymers having at the ends structures represented by the general formula (1): (1) wherein R¹ is alkyl having 1 to 20 carbon atoms, aryl having 6 to 20 carbon atoms, aralkyl having 7 to 20 carbon atoms, or triorganosiloxy represented by the general formula: (R')₃SiO-; R² is alkyl having 1 to 20 carbon atoms, aryl having 6 to 20 carbon atoms, aralkyl having 7 to 20 carbon atoms, alkoxy having 1 to 20 carbon atoms, or triorganosiloxy represented by the general formula: (R')₃SiO-; X is a monovalent organic group containing an epoxy group

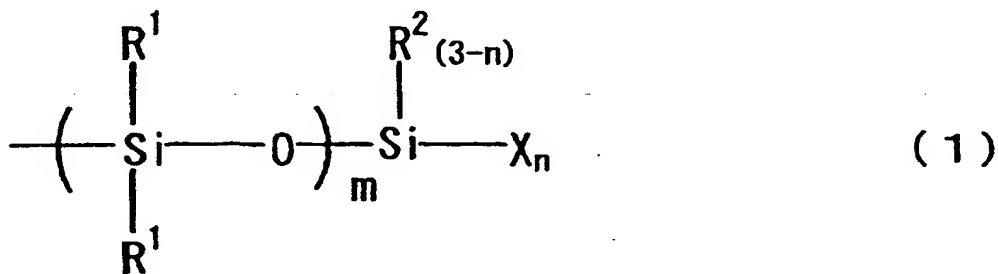
[続葉有]

WO 03/085024 A1



(57) 要約:

末端が一般式 (1) で表される構造を有する有機重合体を提供する。



式中、 R^1 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは (R') 、 SiO で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基若しくは (R') 、 SiO で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 X はエポキシ基および／またはオキセタン基を含有する1価の有機基を示す。 m は0以上20以下の整数を示す。 n は1、2または3の整数を示す。

明細書

末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する有機重合体
およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、新規な構造のエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を末端に有する重合体およびその製造法に関する。

背景技術

- 10 従来エポキシ基の良好な反応性から、エポキシ基を様々な重合体に導入したエポキシ基含有重合体が開発されている。しかし、エポキシ基を導入する際にオレフィンを過酸化物等によりエポキシ化する方法では、酸化等による重合体の劣化を伴ったり、重合体末端への選択的なエポキシ基の導入や多官能化が困難であるという問題があった。また製造法によっては副生成物の除去が必要である場合がある。特に上記の方法として、特開平 3-56505 号に記載の方法、およびそれから得られるエポキシ基含有重合体の構造では、上記のような酸化劣化等の懸念や、得られる重合体のエポキシ基周辺の立体的障害による反応性への懸念があった。このため、従来法によるエポキシ基含有重合体では、種々の用途に対し必ずしも十分に満足できる物性を示すに至っていなかった。
- 15 一方、各種の有機重合体は、それぞれに独特の特徴を有することが広く知られており、特に主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体は、高耐候性、高耐熱性、低気体透過性、優れた可とう性等の特徴を有している。一方、オキシアルキレン系重合体は、他の重合体との優れた相溶性、可とう性、
- 20 更には優れた低温特性を有している。

また前記の飽和炭化水素系重合体やオキシアルキレン系重合体等の末端に加水分解性基、不飽和基、ヒドロシリル基等を導入した重合体は種々開発されているが、それらの硬化においては水分や加熱が必要であり、また貯蔵安定性の点でも問題を有している。

以上のことから、各種の有機重合体の末端に選択的にエポキシ基が導入された重合体への要求は高く、また、エポキシ基の導入に伴う重合体の劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要としない容易な製造方法が望まれている。

5

発明の要約

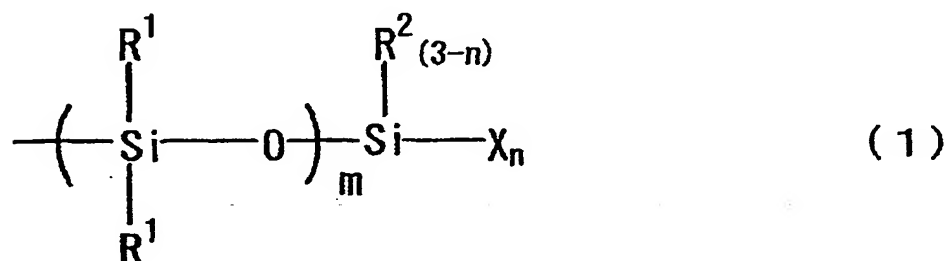
本発明は、各種の有機重合体の末端に選択的にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基が導入された、末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する新規な有機重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

10

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する重合体が優れた物性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、末端が一般式(1)で表される構造を有する有機重合体に関する。

15



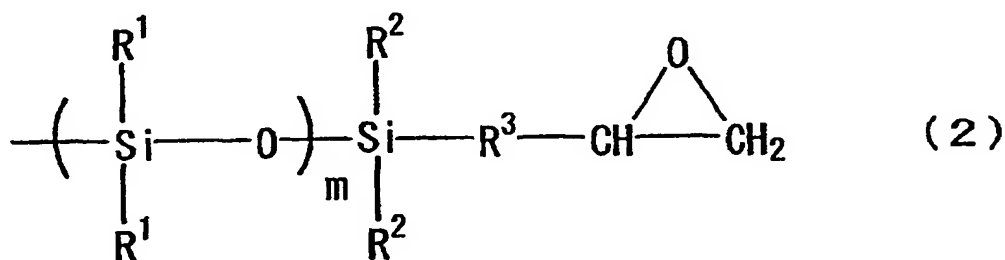
20

(式中、 R^1 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X はエポキシ基および

25

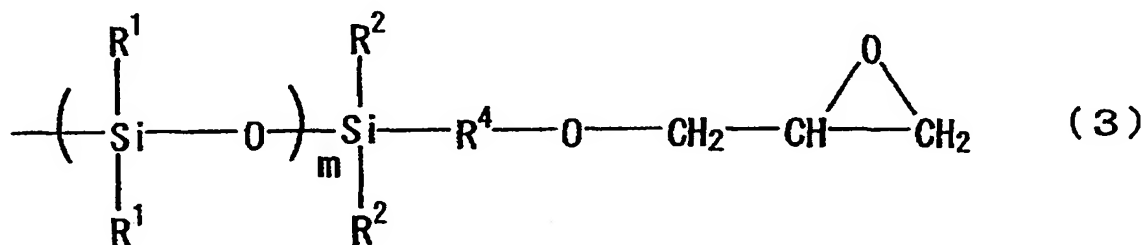
／またはオキセタン基を含有する 1 価の有機基を示し、X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。m は 0 以上 20 以下の整数を示す。n は 1、2 または 3 の整数を示す。)

5 本発明の第 2 は、末端が一般式 (2) で表される構造を有する有機重合体に関する。



10 (式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ。 R^3 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示す。)

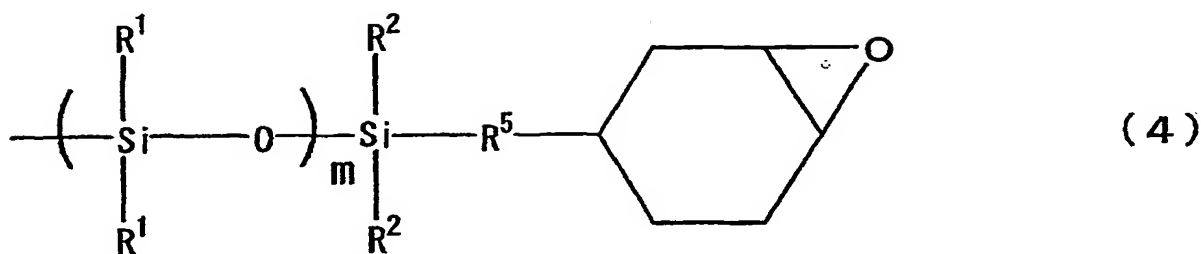
15 本発明の第 3 は、末端が一般式 (3) で表される構造を有する有機重合体に関する。



20 (式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ。 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示す。)

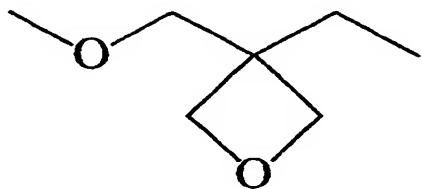
25 本発明の第 4 は、末端が一般式 (4) で表される構造を有する有機重合体に関する。

4

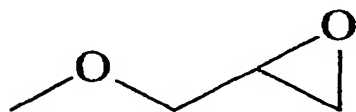


(式中、 R^1 、 R^2 および m は前記と同じ。 R^5 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。)

10 本発明の第1の好ましい実施態様としては、少なくとも一つのXが下記式で表される構造である、前記に記載の有機重合体に関する。



15 また、本発明の第1の好ましい実施態様としては、少なくとも一つのXが下記式で表される構造である、前記に記載の有機重合体に関する。



20 好ましい実施態様としては、有機重合体の主鎖骨格が、ポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体であることを特徴とする、前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

25 好ましい実施態様としては、有機重合体の主鎖骨格がオキシアルキレン系重合体であることを特徴とする、前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

更に好ましい実施態様としては、末端に不飽和基を有する有機重合体と、エポキシ基および／またはオキセタン基を有するヒドロシラン化合物との付加反応により製造されることを特徴とする前記いずれかに記載の有機重合体に関する。また、末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と、1分子中に少なくとも1

つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物との加水分解性基の交換反応により製造されることを特徴とする前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

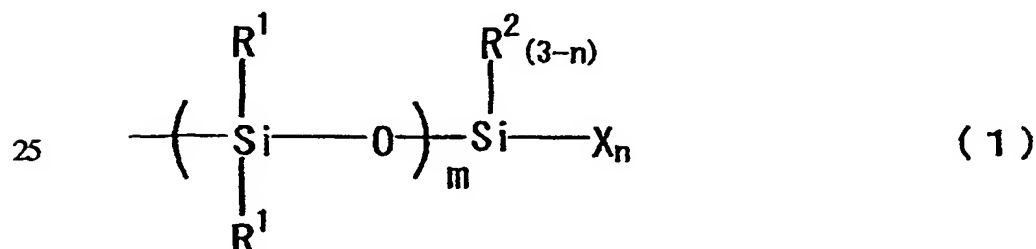
- 本発明の第5は、末端に不飽和基を有する有機重合体と、エポキシ基および／
 5 またはオキセタン基を有するヒドロシラン化合物の付加反応を行うことを特徴とする、前記いずれかに記載の有機重合体を製造する方法に関する。また、末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物との加水分解性基の交換反応を行うことを特徴とする、前記いずれかに記載の有機重合
 10 体を製造する方法に関する。

以下に本発明を詳述する。

発明の詳細な開示

- 本発明の末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する
 15 有機重合体は、分子鎖末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有することにより優れた硬化性を発現するとともに、その骨格となる有機重合体主鎖の種類によって、その重合体独特の特性を発現することができる。上記有機重合体の主鎖骨格には特に限定はなく、例えば、一般的に知られているアクリル系重合体、ポリエステル系重合体、飽和炭化水素系重合体、オキシアルキレン系重合体等の有機重合体を使用することができる。
 20

本発明における有機重合体の末端部分の構造は、以下の一般式(1)で示される。



ここでXは、エポキシ基および／またはオキセタン基を含有する1価の有機基である。Xは、エポキシ基および／またはオキセタン基を含有する有機基であれ

ば特に限定されないが、水素原子、炭素原子及び酸素原子のほかに、窒素原子、ハロゲン原子等を有するものでもよい。上記エポキシ基および／またはオキセタン基のほかに、エーテル構造を有する有機基であってもよい。好ましくは炭素数 1～30 の有機基であり、より好ましくは炭素数 1～20 の有機基であり、さら

5 に好ましくは炭素数 1～10 の有機基である。X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。

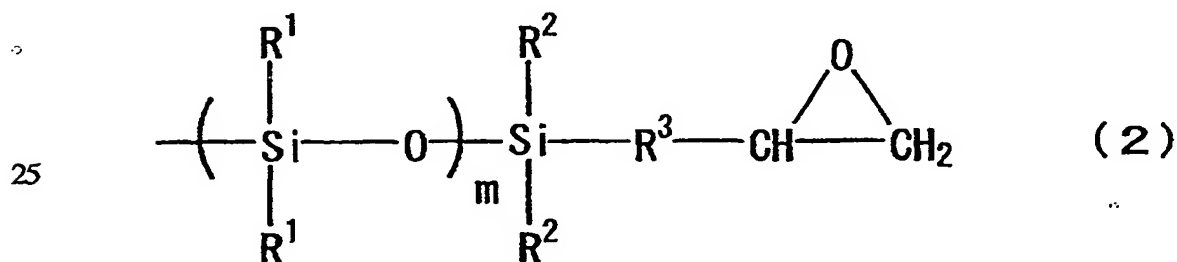
R¹は、炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基若しくは (R')₃SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。R²は、炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から

10 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基、炭素数 1 から 20 のアルコキシ基若しくは (R')₃SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。反応性および入手の点から、炭素数 1～20 のアルキル基またはフェニル基であることが好ましく、更には炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基であることがより好ましい。m は 0 以上 20 以下の整数、n は 1、2 または 3 の整数を示

15 す。また、エポキシ基および／またはオキセタン基は、通常のエポキシ基および／またはオキセタン基、環式のエポキシ基および／またはオキセタン基等いずれもでもよい。

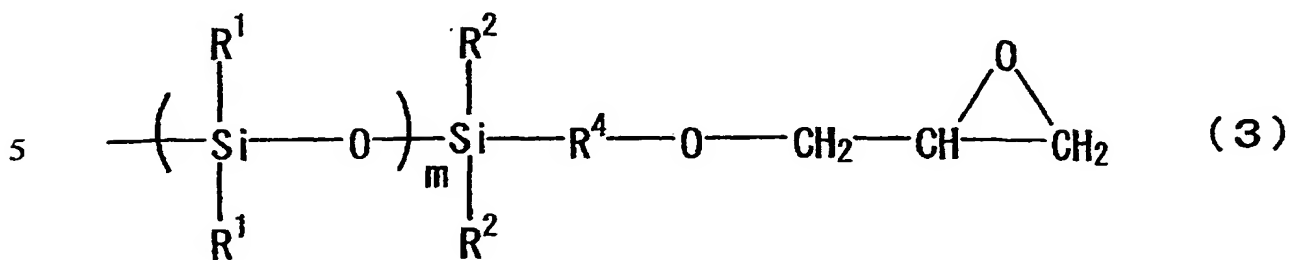
前記有機重合体の末端部分の構造は、エポキシ基の反応性の点から、一般式 (2) で表される構造であることが好ましく、更には、一般式 (3) あるいは一般式 (4) で表される構造であることが、製造の容易さ、原料の入手性、反応性の

20 点から、より好ましい。

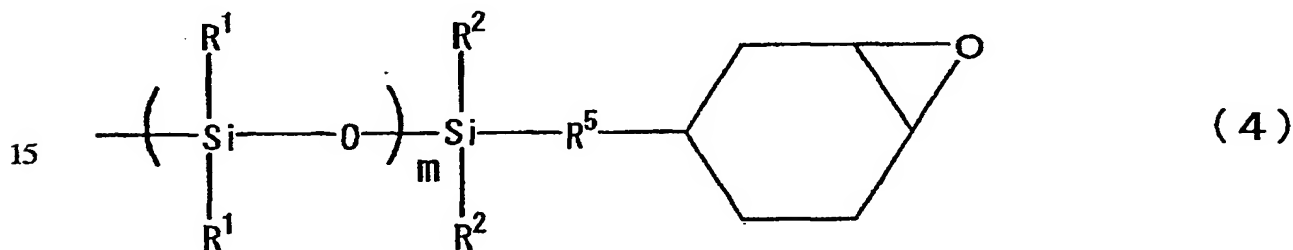


ここで式中の R¹、R²および m は前記と同じであり、R³は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から

20、好ましくは1～10の2価の有機基を示す。具体的には、 R^3 は、炭化水素基であってもよいし、エーテル構造を有する有機基であってもよい。



ここで式中の R^1 、 R^2 および m は前記と同じであり、 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20、好ましくは1～10の2価の有機基を示す。具体的には、 R^4 は、炭化水素基であってもよいし、エーテル構造を有する有機基であってもよい。



ここで式中の R^1 、 R^2 および m は前記と同じであり、 R^5 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20、好ましくは1～10の2価の有機基を示す。具体的には、 R^5 は、炭化水素基であってもよいし、エーテル構造を有する有機基であってもよい。

本発明における有機重合体の主鎖骨格は、前記のごとく限定されるものではないが、主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体あるいはオキシアルキレン系重合体である場合、それから得られる硬化物がゴム状の弾性を示す特徴を有する。これらをビスフェノールAタイプなどのエポキシ樹脂と併用すると、耐候性、可とう性が付与され、特に飽和炭化水素系重合体の場合は低気体透過性等の効果も付与される。

前記飽和炭化水素系重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的

に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

本発明に用いる飽和炭化水素系重合体の主鎖骨格をなす重合体は、（１）エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレンなどのような炭素数１～６のオレフィン系化合物を主成分として単独重合もしくは共重合させるか、（２）ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合もしくは共重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができる。中でも、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。さらに、イソブチレン系重合体は液状または流動性を有するので取り扱いやすく、主鎖に芳香族環以外の炭素－炭素不飽和結合を全く含まないため水添の必要が無く、耐候性に極めて優れているので特に好ましい。

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合可能な単量体単位をイソブチレン系重合体中に、好ましくは５０重量％以下、さらに好ましくは３０重量％以下、とくに好ましくは１０重量％以下の範囲で含有してもよい。

このような単量体成分としては、たとえば、炭素数４～１２のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば１－ブテン、２－ブテン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α －メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β －ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチル

シラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、
5 γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタ
10 ジエン系重合体の数平均分子量は500～50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000～20,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から、好ましい。

前記オキシアルキレン系重合体の主鎖構造としては、 $-R^6-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 R^6 は炭素数1から
15 20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

R^6 の具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げ
20 げられる。 R^6 としては特に $-CH(CH_3)CH_2-$ が好ましい。

オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノール
25 A、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、

水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、 α -ブチレンオキシド、 β -ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、 α -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキシド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、セシウム触媒による重合法、ホスファゼン触媒による重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。中でも、高分子量でかつ着色の少ない重合体が容易に得られる点からは、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法が好ましい。

この他、オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、水酸基末端オキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、 KOCH_3 、 NaOCH_3 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等による鎖延長等によっても得ることができる。

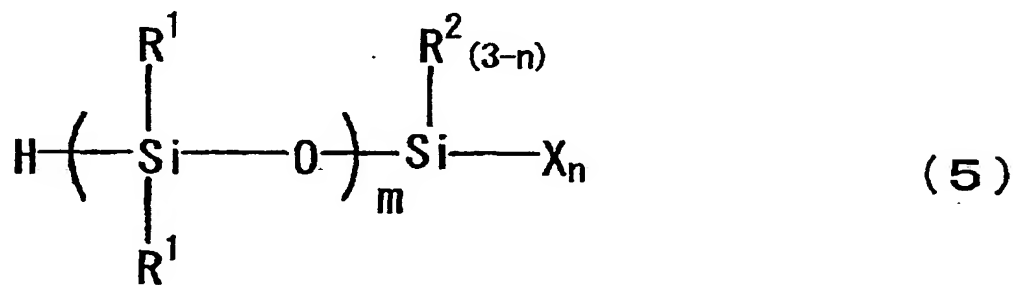
さらに、上記オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中にはオキシアルキレン系重合体の特性を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

本発明における有機重合体の末端へ一般式(1)～(4)の構造を有するエポキシ基および/またはオキセタン基含有ケイ素基を導入する方法には特に限定はないが、導入時の酸化等による劣化や導入後の脱酸等の精製の必要性のないことから、エポキシ基および/またはオキセタン基を有するヒドロシラン化合物の不飽和基への付加反応による導入、あるいは末端に加水分解性シリル基を有する有

機重合体と1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物との加水分解性基の交換反応による導入が好ましい。1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物としては、2, 3-エポキシ-1-プロパノール、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、グリセリンジグリシジルエーテル等が入手が容易であるので好ましい。

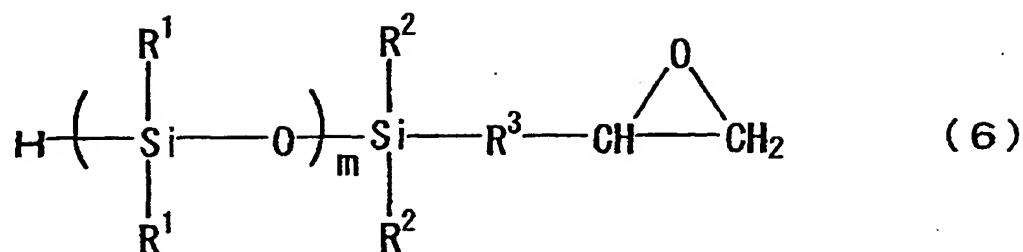
前記ヒドロシラン化合物の付加反応による導入は、末端に不飽和基を有する有機重合体を合成し、その後エポキシ基および／またはオキセタン基を有するモノヒドロシラン化合物を付加反応させる方法、あるいはヒドロシリル基を分子内に2個以上有するヒドロシラン化合物の有機重合体末端への付加反応後、アリル基等の不飽和基を有するエポキシおよび／またはオキセタン化合物による未反応ヒドロシリル基への付加反応による方法のいずれでも可能であるが、製造の容易さ、反応時の選択性、エポキシ基および／またはオキセタン基導入量の制御の容易さの点から、前者の方法がより好ましい。

本発明において、特定の末端構造を有する重合体を得るためには、以下の一般式(5)で表されるヒドロシラン化合物を使用することができる。

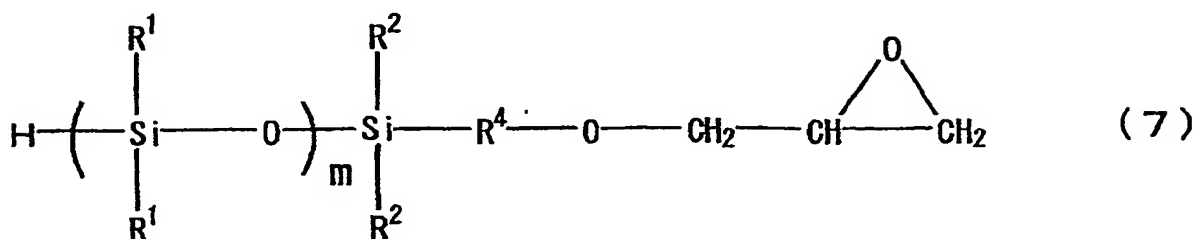


ここで式中の R^1 、 R^2 、 X 、 m および n は一般式(1)でのそれらと同様である。

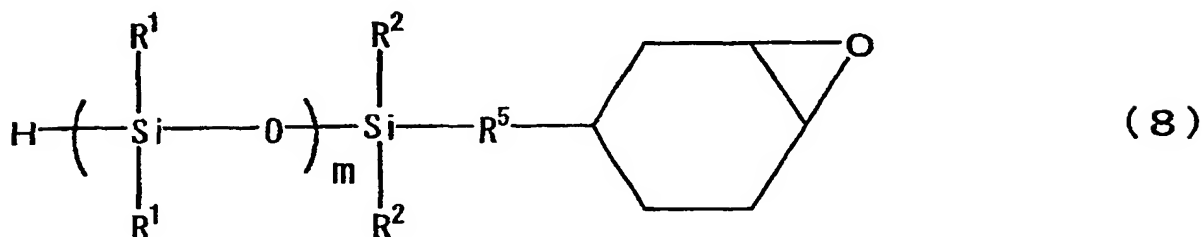
なかでも、末端のエポキシ基の反応性の高さから一般式(6)で表されるヒドロシラン化合物を使用することが好ましく、さらにはヒドロシラン化合物の製造の容易さ、入手の容易さ、反応の高さの点で一般式(7)あるいは一般式(8)で表されるヒドロシラン化合物を用いるのがより好ましい。



ここで式中の R^1 、 R^2 、 R^3 および m は前記と同じ。



ここで式中の R^1 、 R^2 、 R^4 および m は前記と同じ。



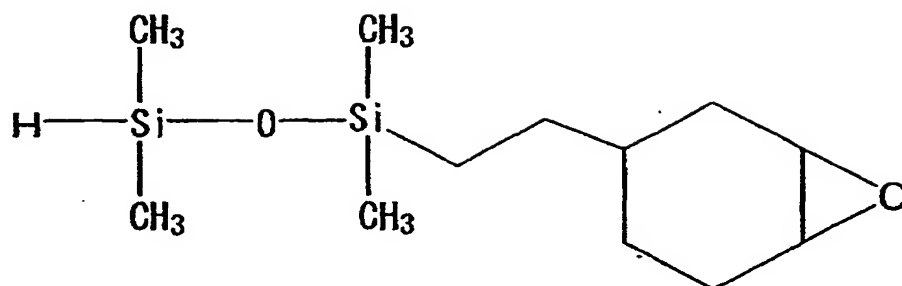
ここで式中の R^1 、 R^2 、 R^5 および m は前記と同じ。

これらのヒドロシラン化合物は、公知の合成方法により合成することができる。
 例えば *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 31, 2563-2572 (1993) あるいは同 Vol. 31, 2729-2737 (1993) 等に記載の
 両末端ヒドロシリル基であるポリシロキサン化合物と不飽和基を有するエポキシ
 化合物のヒドロシリル化による付加反応により合成可能である。

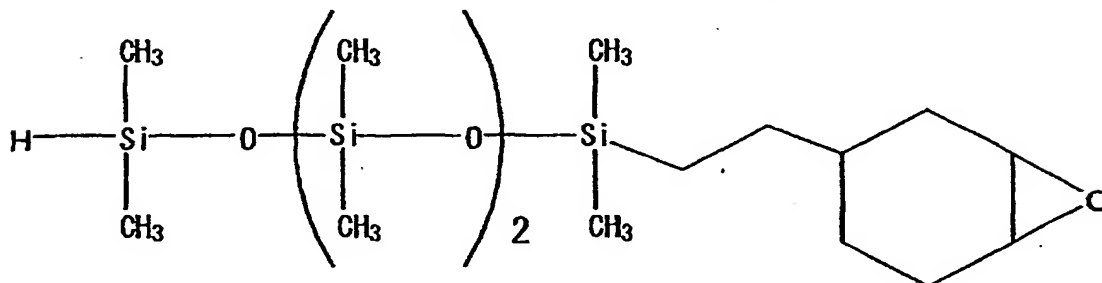
なかでも前記 R^1 がメチルである化合物が入手の点でより好ましく、具体的な化合物としては、それらの文献にも記載されているが、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

13

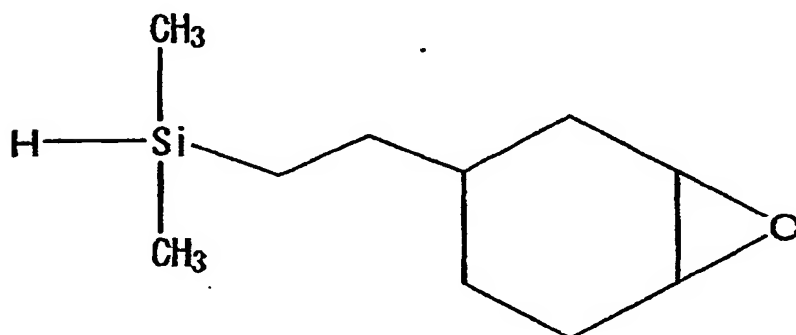
5



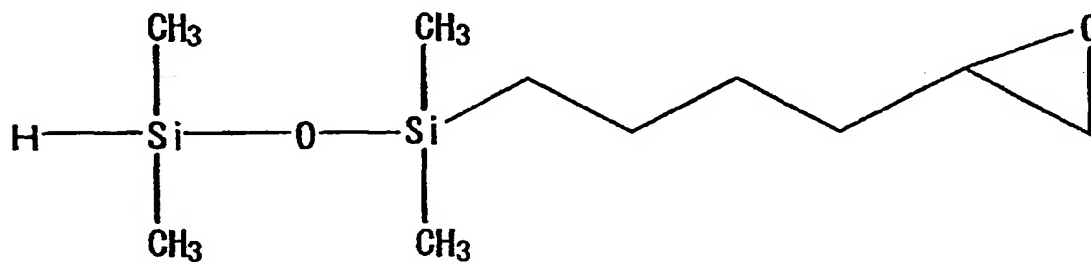
10



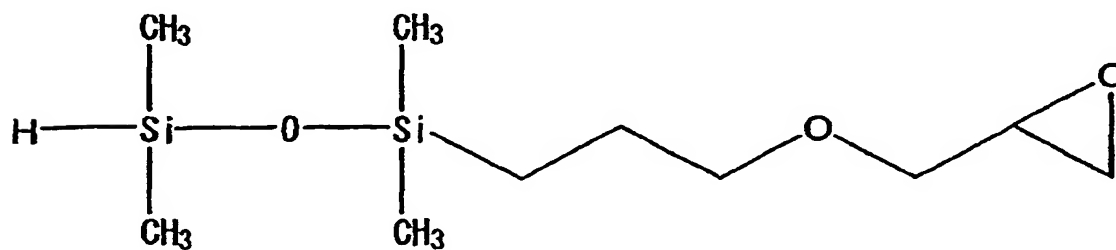
15

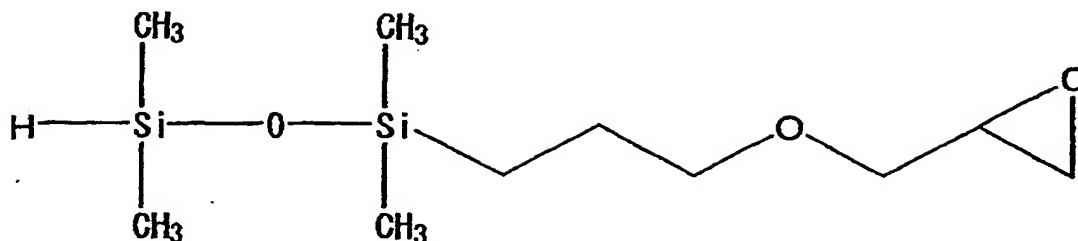


20



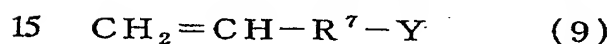
25



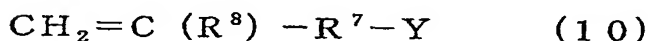


末端に不飽和基を有する有機重合体の合成方法としては、一般的に知られている方法で問題はなく、例えばリビングカチオン重合等により末端がハロゲン基であるようなものは、金属アルコキシドにより脱ハロゲン化水素する方法、あるいは四塩化チタン等の存在下、アリルトリメチルシラン等を反応させることにより不飽和基を導入することができる。また、水酸基末端に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより導入させる方法等が挙げられる。

例えば、水酸基末端を有する重合体を不飽和基末端にする場合は、水酸基末端を -ONa や -OK などのオキシメタル基にした後、一般式(9)：



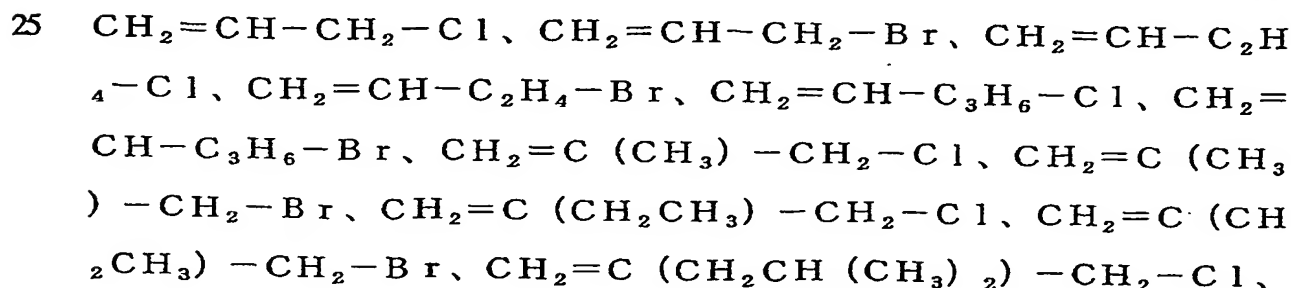
または一般式(10)：



(式中、 R^7 は炭素数1から20の2価の有機基、 R^8 は炭素数10以下の炭化水素基、 Y はハロゲン原子。)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属； NaH のごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド； NaOH 、 KOH などのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

一般式(9)または(10)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、



$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、等が挙げられ、特に反応性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。

- 不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基や $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物等を用いることもできる。

上記ヒドロシリル化の反応は、末端に不飽和基を有する有機重合体とヒドロシラン化合物を、VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

- VIII族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが好ましい。特に白金-ビニルシロキサン錯体が反応誘導期が短い等の点で好ましい。

ヒドロシリル化反応の触媒としては、これら以外にも AlCl_3 、 TiCl_4 等やベンゾイルパーオキサイドなどのラジカル開始剤等も使用することができる。

- ヒドロシリル化反応は、重合体が劣化等の好ましくない副反応が起こりにくい温度であれば、反応速度等の点から好ましい温度を選択すればよいが、通常 $10 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整など必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の溶剤を用いることができる。

ヒドロシリル化反応の反応促進には、特開平8-283339号で開示される酸素の使用による触媒の再活性化や硫黄添加などの方法を用いることができる。

さらにヒドロシリル化反応において有機重合体、反応溶媒、系中の可塑剤等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリ

ル化反応を行うことができる。

エポキシ基および／またはオキシタン基含有ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、現在のところNMRスペクトルにより、エポキシ基および／またはオキシタン基含有ケイ素基の導入された末端と導入されなかった末端の積分値を比較することで正確な値を得ることができる。

次に、本発明における末端にエポキシ基および／またはオキシタン基含有ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について詳しく説明する。

本発明の末端にエポキシ基および／またはオキシタン基を有するイソブチレン系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法（イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、前記の一般式（6）、一般式（7）あるいは一般式（8）で示されるようなエポキシ基および／またはオキシタン基含有ヒドロシラン化合物を白金触媒を用いてヒドロシリル化反応で付加反応をさせることによりエポキシ基および／またはオキシタン基含有ケイ素基を重合体に導入する方法があげられる。

水添ポリブタジエン系重合体では、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基末端を -ONa や -OK などのオキシメタル基にした後、前記の一般式（9）または一般式（10）で表される不飽和基含有化合物を反応させる方法により、同様に末端に不飽和基を含有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることが可能である。

前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端不飽和基含有水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式（9）あるいは一般式（10）の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス（クロロメチル）ベンゼン、ビス（クロロメチル）エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大

させることができ、その後一般式(9)あるいは一般式(10)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

- 5 前記末端不飽和基含有水添ポリブタジエン系重合体へのエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基の導入は、前記イソプレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。

- 10 前記のように飽和炭化水素系重合体が、芳香族環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体のような従来のゴム系重合体から形成される被膜と比べて耐候性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので低気体透過性や耐水性がよく、低気体透過性の高い被膜を形成する。

- 15 本発明のエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を末端に有するオキシアルキレン系重合体の製造法としては、特に限定されず、例えば前記の末端に不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体と前記の一般式(6)、一般式(7)あるいは一般式(8)で示されるエポキシ基および／またはオキセタン基含有モノヒドロシラン化合物によるヒドロシリル化反応により得ることができる。

- 20 末端に不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体の製造法としては、前記の方法を用いればよい。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、オキシアルキレン系重合体の水酸基末端のメタルオキシ化によりーOM(MはNaまたはK等)を生成した後、前記の一般式(9)または一般式(10)で表される不飽和基含有化合物を反応させる方法が同様に利用できる。

- 25 前記、加水分解性基の交換反応による導入は、末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物との加水分解性基の交換反応により末端にエポキシ基および／またはオキセタン基が導入可能となる。

上記の末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体の加水分解性シリル基は、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式(11)で表わされる基が挙げられる。

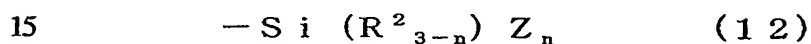


(式中 R^1 、 R^2 、 m および n は前記と同じである。 Z は水酸基または加水分解性基を示し、 Z が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。)

- 5 上記 Z のうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

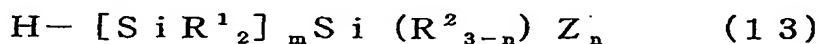
水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なってもよい。

なお、下記一般式(12)で表される反応性ケイ素基が入手が容易であるため好ましい。



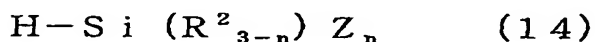
(式中 R^2 、 Z 、 n は前記と同じ。)

- 上記の末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体の製造法としては、特に限定されず、前述した不飽和基を末端に有する有機重合体と、下記一般式(13)で表されるヒドロシラン化合物とを前述した付加反応の方法を用いることで得ることができる。



(式中 R^1 、 R^2 、 Z 、 m および n は前記と同じ。)

上記ヒドロシラン化合物は、特に一般式(14)



- 25 で表わされる化合物が入手性の点から好ましい。

(式中 R^2 、 Z 、 m および n は前記と同じ。)

一般式(13)または(14)の化合物を具体的に例示するならば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、トリメチルシロキシメチルクロロシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチル

ー1ーブロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、
5 フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、トリス（
10 アセトキシメート）シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオキシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらのなかで、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基が特に好ましい。

前記末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と反応せしめる1分子中に
15 少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物としては、特に限定はないが反応性の点で2級あるいは1級の水酸基を有する化合物が好ましい。

上記1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物の具体例としては、下記一般式（15）で表
20 される化合物が使用できる。



（Wはエポキシ基および／またはオキセタン基を含有する1価の有機基）

これらの化合物の具体的な化合物としては、入手性の点より2，3ーエポキシー1ープロパノール、3ーエチルー3ーヒドロキシメチルオキセタン、グリセリンジグリシジルエーテル等の化合物が挙げられる。特に、1級アルコールである、
25 2，3ーエポキシー1ープロパノール、3ーエチルー3ーヒドロキシメチルオキセタンが好ましい。

これら化合物の使用量に特に限定はないが、交換反応を速やかに進行させるために末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体の加水分解性基に対し、1当

量以上使用することが好ましい。

加水分解性基の交換反応は、上記の末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と上記の1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物にエステル交換反応触媒を加え反応さ

5 せることにより実施することができる。

上記エステル交換反応触媒は、アルカリ金属アルコキシド、S n化合物、T i化合物、Z n化合物、B a化合物、及び慣用的な強アルカリ化合物により例示される。適切なエステル交換反応触媒の例としては、ジメチル錫ネオデカノエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、
10 ジブチル錫ジオクテート、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、オクチル酸コバルト、ジイソオクチルメルカプトアセテート、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、水酸化バリウム一水和物及び他の有機金属触媒が挙げられる。特に、エステル交換反応触媒がテトライソプロピルチタネート、
15 水酸化バリウム一水和物及びナトリウムメトキシド等のアルコキシドから選ばれることが好ましい。

上記エステル交換反応触媒の量は、特に限定はないが、通常上記有機重合体に対し50ppm～100,000ppm、好ましくは50ppm～3000ppmの範囲で使用される。

20 この反応は溶剤をさらに含むことができる。この溶剤に特に限定はないが、例えばペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン及びノナン等の脂肪族炭化水素；例えばベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素；並びに例えばペルクロロエチレン及びブロモベンゼン等のフッ素置換、塩素置換及び臭素置換された脂肪族又は芳香族炭化水素により例示される。また2種以上の無極性溶剤を併用することもできる。

溶剤の量に限定はないが、ポリマー100重量部当たり0～100重量部の溶剤を含むことができる。

この方法は、生成物から揮発分を除去することで反応を促進することが可能である。揮発性成分を除去する方法は当該技術分野で公知であるものが使用可能で

ある。本発明において任意の揮発性成分除去方法を使用することができる。そのような方法は、加熱、加熱し減圧すること、ロータリーエバポレーター、薄膜ストリッパー、ワイプ式フィルムエバポレーター (wiped film evaporator) 又はこれらの組み合わせにより例示される。好ましくは、揮発
5 分は、生成物を約20～100トルの減圧下で50～150℃の温度に加熱することにより除去される。

本発明の末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する有機重合体は、選択的に末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を導入した新規な重合体であり、製造の際にも重合体主鎖の劣化等を回避し
10 合成することが可能である。このようにして得られた重合体は、それ単独でエポキシ基および／またはオキセタン基の公知な反応を利用して硬化させることも可能であり、また従来使用されているエポキシ系硬化物への改質剤的な使用法によっても重合体主鎖由来の特徴を発現することが期待される。

上記本発明の末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する有機重合体の硬化方法としては、特に限定はないがエポキシ基および／またはオキセタン基含有化合物の一般的な硬化剤により、エポキシ基および／またはオキセタン基を反応させ硬化させることができる。硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸系硬化剤、3フッ化ホウ素アミンコンプレックス系硬化剤、光カチオン系硬化剤等が一般的な方法で使用可能である。

20 特に光硬化反応を用いた場合は、短時間で硬化させることが可能となり好ましい。光硬化反応には、カチオン系光開始剤が使用することが可能である。適切なカチオン系光開始剤は、オニウム塩、スルホン酸のジアリールヨードニウム塩、スルホン酸のトリアリールスルホニウム塩、ボロン酸のジアリールヨードニウム塩又はボロン酸のトリアリールスルホニウム塩、あるいは特開平5-11731
25 1、特開平11-49791、特開2000-226396に記載の光開始剤等が使用可能である。

本発明の末端にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を有する有機重合体は、必要に応じてその他の重合体や充填剤、補強剤、各種添加剤および触媒等を混合することにより、接着剤、塗料、シーリング剤組成物、防水剤、

吹き付け剤、型取り用材料、注入型ゴム材料等として有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより

5 なんら制限を受けるものではない。

(実施例 1)

(アリル末端イソブチレン系重合体の合成)

2 L の耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、
10 注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス 3 A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの） 138 ml およびトルエン（モレキュラーシーブス 3 A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの） 1012 ml、1, 4-ビス（ α -クロロイソプロピル）ベンゼン 8.14 g（35.2 mmol）を加えた。

15 次にイソブチレンモノマー 254 ml（2.99 mol）が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を -70°C のドライアイス／エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン 0.387 g（4.15 mmol）を加えた。次に、四塩化チタン 4.90 ml（44.7 mmol）を加えて重合を開始した。反応時間 70 分後に、アリルトリメチルシラン 9.65 g（13.4 mmol）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間 120 分後に、反応溶液を水 200 ml で 4 回洗浄した後、溶剤を
25 留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 M_n 及び M_w/M_n を GPC 法により、また末端構造を $300\text{ MHz }^1\text{H-NMR}$ 分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5～7.5 ppm、ポリマー末端由来のアリル基のピーク（4.97 ppm： $=\text{CH}_2$ 、5.79 ppm

m: -CH=C)) の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。¹H-NMRは、Varian Gemini 300 (300MHz for ¹H) を用い、四塩化炭素/重アセトン中で測定した。

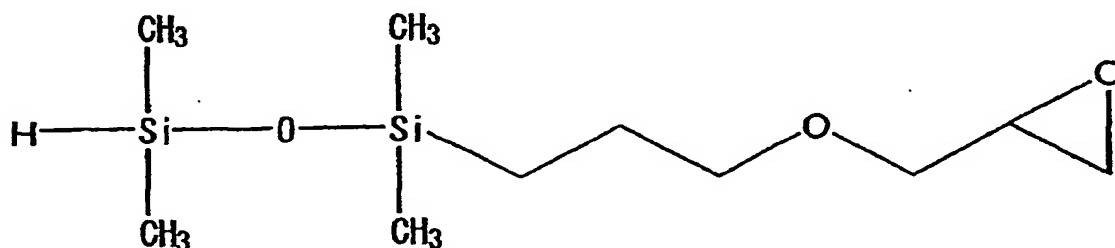
なお、GPCは送液システムとしてWaters LC Module 1、カラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、M_n=5800、M_w/M_n=1.35、F_n(v)=2.04 (NMR分析において、開始剤残基となる芳香族環1分子当たりに対するアリル基の数) であった。

10 (重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入)

上記の末端にアリル基を含有するポリイソブチレン系重合体100gおよびトルエン2gを300mlの三ツ口フラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これを180℃に昇温、攪拌し、真空ポンプにより2時間脱水および脱塩酸を行った。

15 続いて100℃に冷却後、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05g、白金-1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体21.6μl (白金換算で3重量%のトルエン溶液)、硫黄の1%トルエン溶液を11.1μl滴下し、よく攪拌した。

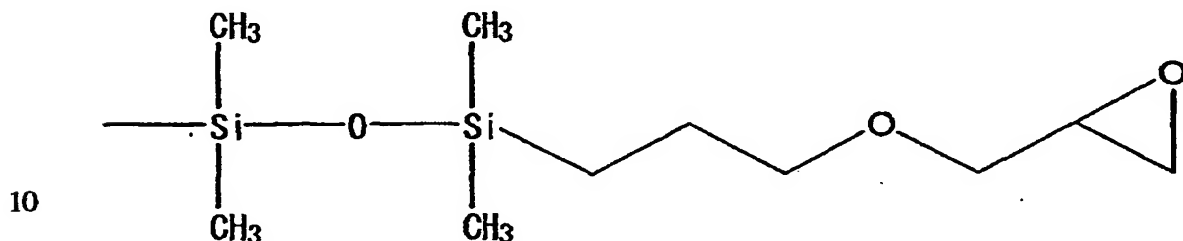
20 さらに、アリルグリシジルエーテルとテトラメチルジシロキサンを反応させて得られた下記の構造を有するエポキシ基含有モノヒドロシラン9.13gを滴下管によりゆっくりと滴下し、その後6%酸素含有空気中で2時間攪拌した。



反応の進行は、¹H-NMRにより末端アリル基のピーク (4.97 ppm: =CH₂, 5.79 ppm: -CH=C) の減少、消滅および滴下したエポキシ

基含有モノヒドロシランのヒドロシリル基 (Si-H) のピーク (4.65 ppm) の減少により確認した。

- 得られた反応物の¹H-NMRを測定したところ、初期末端アシル基含有重合体に対し、上記記載のアシル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが
5 完全に消滅していることが判明し、目的の末端に下記の構造のエポキシ基含有ケイ素基を含有するイソブチレン系重合体を得られた。



(実施例2)

(末端アシル基含有オキシプロピレン系重合体の合成)

- 15 数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキサイドの重合を行い、数平均分子量が10000のポリプロピレングリコールを得た。続いてこのポリプロピレングリコールの末端水酸基に対して1.2倍当量のCH₃ONa (メタノール溶液) を添加し、減圧下でメタノールを除去しながら、末端をメ
20 タルオキシ化した。ここに1.3倍当量の3-クロロ-1-プロペンを添加し、反応させた後、副生した塩を脱塩精製により除き、末端にアシル基を有するオキシプロピレン系重合体を得た。

(重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入)

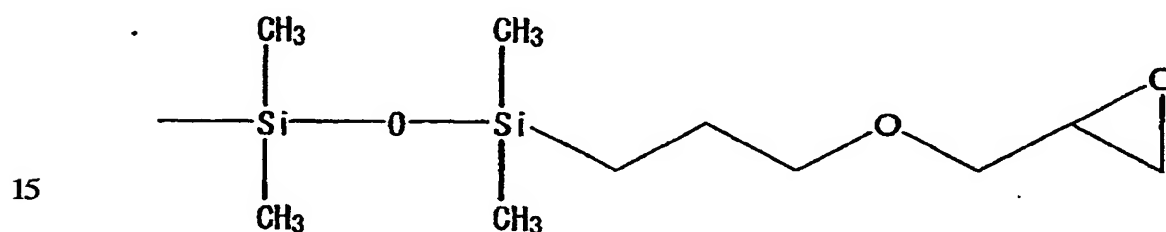
- 25 上記の末端にアシル基を含有するオキシプロピレン系重合体100gおよびヘキサン2gを300mlの三ツロフラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これを90℃に昇温、攪拌し、真空ポンプにより2時間共沸脱水を行った。

続いて白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン

錯体（白金換算で3重量%のトルエン溶液）4. 10 μ l 滴下し、よく攪拌した。
さらに、実施例1と同一のエポキシ基含有モノヒドロシラン4. 52 gを窒素雰囲気下ゆっくりと滴下し、その後2時間攪拌した。

反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端アリル基のピーク（4. 97 ppm：
5 $=\text{CH}_2$ 、5. 79 ppm： $-\text{CH}=\text{C}$ ）の減少、消滅および滴下したエポキシ
基含有モノヒドロシランのヒドロシル基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）のピーク（4. 65 ppm）
の減少により確認した。

得られた反応物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、初期末端アリル基含有重合
体に対し、上記記載のアリル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが
10 完全に消滅していることが判明し、末端に下記の構造のエポキシ基含有ケイ素基
を含有するオキシアルキレン系重合体を得られた。



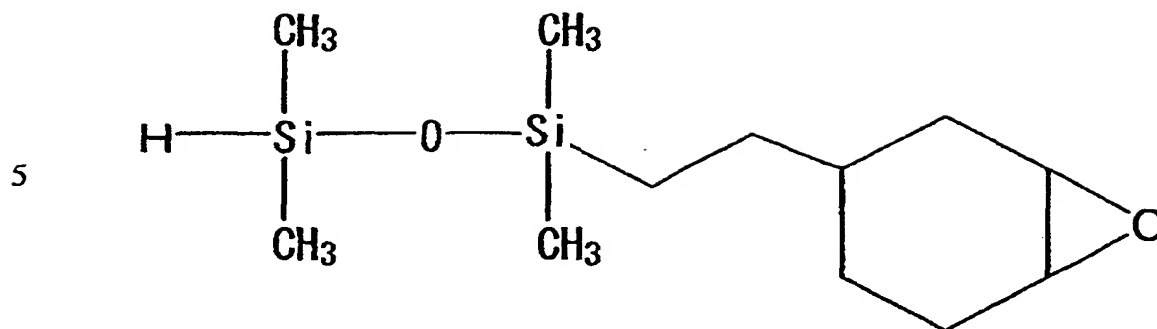
(実施例3)

上記の末端にアリル基を含有するポリイソブチレン系重合体100 gおよびト
20 ルエン2 gを300 mlの三ツロフラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三
方コックおよび玉栓を取り付けた。これを180℃に昇温、攪拌し、真空ポンプ
により2時間脱水および脱塩酸を行った。

続いて100℃に冷却後、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシト
ルエン0. 05 g、白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジ
25 シロキサン錯体21. 6 μ l（白金換算で3重量%のトルエン溶液）、硫黄の1
%トルエン溶液を11. 1 μ l 滴下し、よく攪拌した。

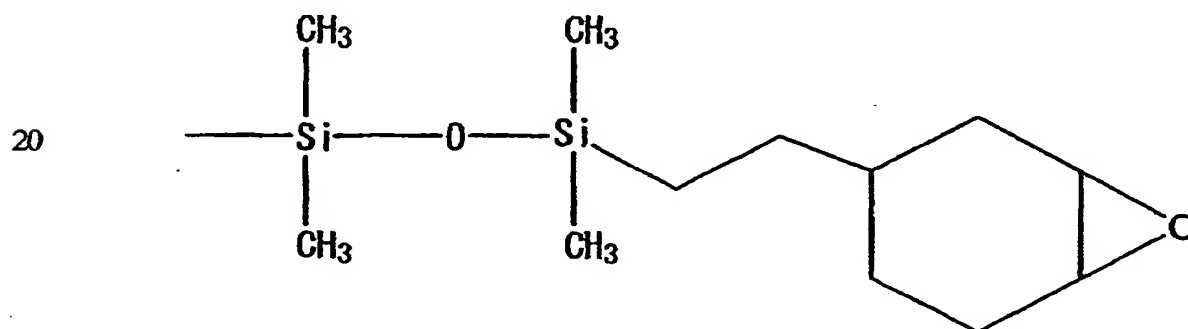
さらに、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンとテトラメチルジシロ
キサンを反応させて得られた下記の構造を有するエポキシ基含有モノヒドロシラ
ン9. 50 gを滴下管によりゆっくりと滴下し、その後6%酸素含有空気中で2

時間攪拌した。



10 反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端アリル基のピーク（4.97 ppm： $=\text{CH}_2$ 、5.79 ppm： $-\text{CH}=\text{C}$ ）の減少、消滅および滴下したエポキシ基含有モノヒドロシランのヒドロシリル基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）のピーク（4.65 ppm）の減少により確認した。

15 得られた反応物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、初期末端アリル基含有重合体に対し、上記記載のアリル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが完全に消滅していることが判明し、目的の末端に下記の構造のエポキシ基含有ケイ素基を含有するイソブチレン系重合体を得られた。



25 (実施例4)

(加水分解性シリル基含有重合体の合成)

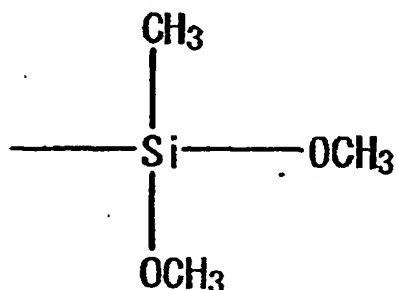
上記の末端にアリル基を含有するポリイソブチレン系重合体100gおよびトルエン2gを300mlの三ツ口フラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これを180℃に昇温、攪拌し、真空ポンプ

により2時間脱水および脱塩酸を行った。

続いて100℃に冷却後、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05g、白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体21.6μl（白金換算で3重量%のトルエン溶液）、硫黄の15%トルエン溶液を11.1μl滴下し、よく攪拌した。

さらに、メチルジメトキシシラン5.86gを滴下管によりゆっくりと滴下し、その後6%酸素含有空気中で2時間攪拌した。その後、過剰のメチルジメトキシシランを減圧除去し、下記の構造の末端に加水分解性基を有するイソブチレン系重合体を得た。

10



15

（加水分解性基交換反応）

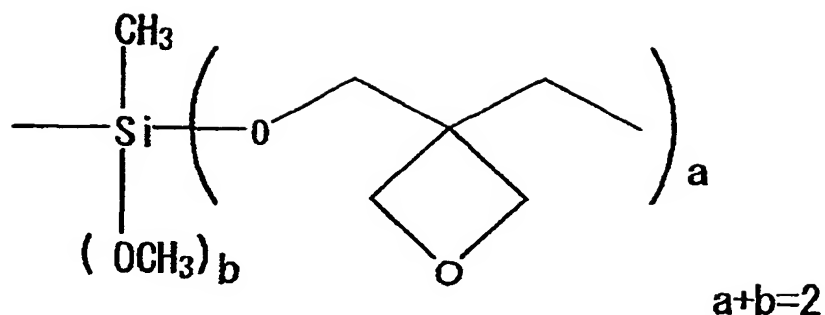
上記の末端にアルコキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体100gおよびトルエン100gをディーンスタークセパレーターを備えた500mlのフラスコに計量した。続いて3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン14.4gおよびテトライソプロポキシチタネート200μlを加え、攪拌しながら70℃に昇温し、16時間反応させた。反応後、トルエンおよび過剰の3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンを減圧除去した。

反応の進行は、¹H-NMRにより末端メトキシ基のピーク（3.5ppm：-CH₃）の減少、消滅により確認した。

25 得られた反応物の¹H-NMRを測定したところ、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが末端に平均1.5個導入されたことが判明し、目的の末端に下記の構造のオキセタン基含有ケイ素基を含有するイソブチレン系重合体を得られた。

28

5



産業上の利用の可能性

- 10 本発明は、各種有機重合体の末端に選択的かつ定量的にエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基が導入された重合体であり、エポキシ基の導入に伴う重合体の酸化等による劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要とせず、該重合体を容易に製造できる方法である。

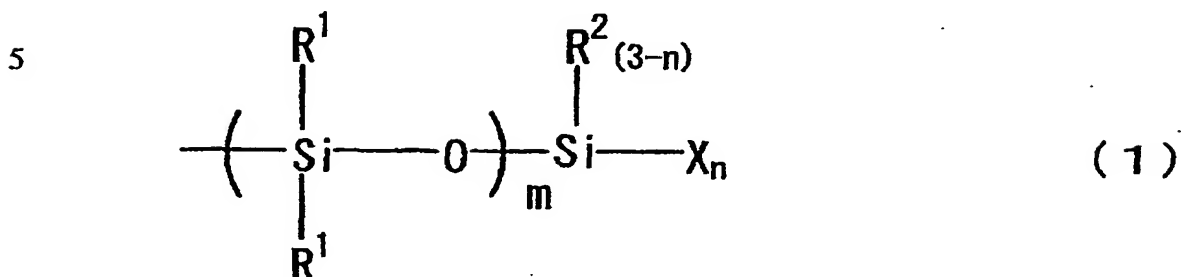
- 15 本発明により得られたエポキシ基および／またはオキセタン基含有ケイ素基を末端に有する有機重合体は、反応性に優れ、単独での硬化物あるいは従来の硬化物の改質剤的な使用において、重合体主鎖骨格の特性を付与することができ、各工業的用途において非常に有用である。

20

25

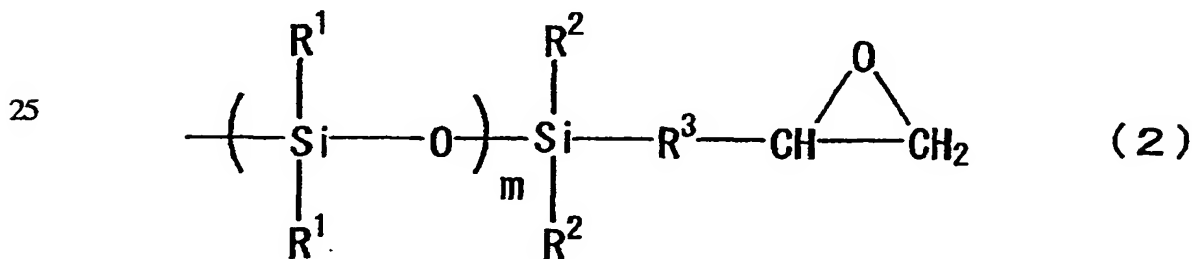
請求の範囲

1. 末端が一般式(1)で表される構造を有する有機重合体。



- 10 (式中、 R^1 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X はエポキシ基および/またはオキセタン基を含有する1価の有機基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 m は0以上20以下の整数を示す。 n は1、2または3の整数を示す。)
- 15
- 20

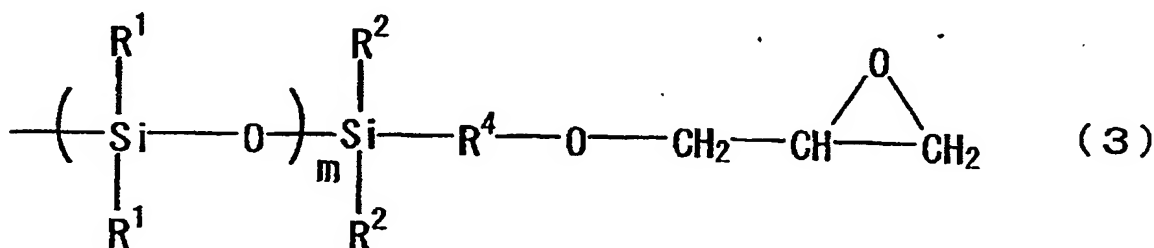
2. 末端が一般式(2)で表される構造を有する有機重合体。



(式中、 R^1 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール

基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基若しくは $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているいてもよい。ここで R' は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なっているいてもよい。 R^3 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。 m は0以上20以下の整数を示す。)

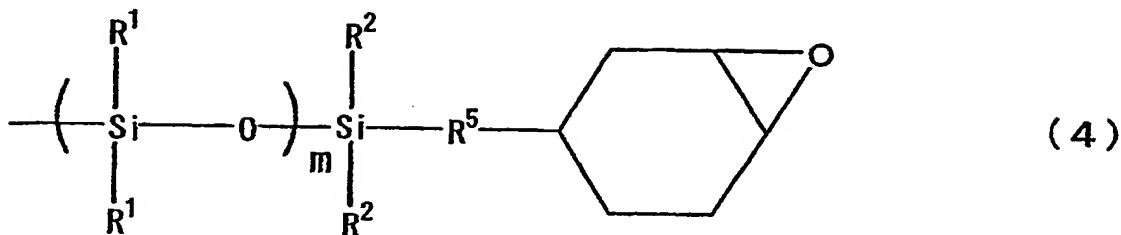
3. 末端が一般式(3)で表される構造を有する有機重合体。



(式中、 R^1 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基若しくは $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているいてもよい。ここで R' は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なっているいてもよい。 R^4 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。 m は0以上20以下の整数を示す。)

4. 末端が一般式(4)で表される構造を有する有機重合体。

31



5

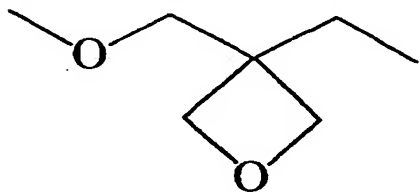
(式中、 R^1 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基若しくは $(\text{R}')_3\text{SiO-}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1から20の1価の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 R^5 は、水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。 m は0以上20以下の整数を示す。)

10

15

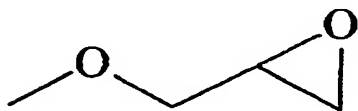
5. 少なくとも一つのXが下記式で表される構造である請求の範囲第1項記載の有機重合体。

20



6. 少なくとも一つのXが下記式で表される構造である請求の範囲第1項記載の有機重合体。

25



7. 前記有機重合体の主鎖骨格が、ポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の有機重合体。

5

8. 前記有機重合体の主鎖骨格が、オキシアルキレン系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の有機重合体。

9. 末端に不飽和基を有する有機重合体と、エポキシ基および／またはオキセタン基を有するヒドロシラン化合物との付加反応により製造されることを特徴とする請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の有機重合体。

10

10. 末端に不飽和基を有する有機重合体と、エポキシ基および／またはオキセタン基を有するヒドロシラン化合物との付加反応を行うことを特徴とする、請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の有機重合体を製造する方法。

15

11. 末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物との加水分解性基の交換反応により製造されることを特徴とする請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の有機重合体。

20

12. 末端に加水分解性シリル基を有する有機重合体と、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および／またはオキセタン基および1つの水酸基を有する化合物との加水分解性基の交換反応を行うことを特徴とする、請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の有機重合体を製造する方法。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/02, C08G65/18, C08G59/20, C08F8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/12, C08G65/18, C08G59/20-32, C08F8/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-279058 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claim 3 (Family: none)	1, 3 2, 4-12
X A	JP 5-262960 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claim 1 (Family: none)	1-2 3-12
X A	JP 2000-344863 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claim 1 (Family: none)	1-2 3-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-231351 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Claim 1 (Family: none)	1-3 4-12
X A	JP 10-212343 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Par. Nos. [0011] to [0012] (Family: none)	1, 4 2-3, 5-12
X A	JP 6-240001 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Claim 1 (Family: none)	1, 3 2, 4-12
X A	EP 816461 A2 (International Business Machines Corp.), 07 January, 1998 (07.01.98), Claim 2 & JP 10-64929 A Claim 2 & US 5700581 A	1, 3 2, 4-12
X A	US 5721020 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claim 4 & JP 9-309950 A Claim 4 & GB 2305919 A	1, 4 2-3, 5-12
X A	US 5883214 A (Siemens AG.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claim 1 & JP 9-501964 A Claim 1 & EP 715630 A	1-2 3-12
X A	EP 578462 A2 (GENERAL ELECTRIC CO.), 12 January, 1994 (12.01.94), Claims & JP 6-135973 A Claims & US 5260455 A	1, 3 2, 4-12
A	JP 8-165389 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 25 June, 1996 (25.06.96), Claims (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-12723 A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 1-170604 A (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 05 July, 1989 (05.07.89), Claims (Family: none)	1-12
A	EP 252372 A2 (KANEKAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 13 January, 1988 (13.01.88), Claims & JP. 63-6003 A Claims & US 4904732 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/02, C08G65/18, C08G59/20, C08F8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/02, C08G65/18, C08G59/20-32, C08F8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-279058 A(住友ベークライト株式会社)2001.10.10, 請求項 3 (ファミリーなし)	1, 3 2, 4-12
X A	JP 5-262960 A(積水化学工業株式会社)1993.10.12, 請求項1 (ファ ミリーなし)	1-2 3-12
X A	JP 2000-344863 A(日本化薬株式会社)2000.12.12, 請求項1 (ファミ リーなし)	1-2 3-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均



4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-231351 A(住友ベークライト株式会社)1998. 09. 02, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-3 4-12
X A	JP 10-212343 A(関西ペイント株式会社)1998. 08. 11, [0011] - [001 2] 段落(ファミリーなし)	1, 4 2-3, 5-12
X A	JP 6-240001 A(日本化薬株式会社)1994. 08. 30, 請求項 1 (ファミリ ーなし)	1, 3 2, 4-12
X A	EP 816461 A2(International Business Machines Corporation)199 8. 01. 07, クレーム 2 & JP 10-64929 A, 請求項 2 & US 5700581 A	1, 3 2, 4-12
X A	US 5721020 A(Kansai Paint Co., Ltd.)1998. 02. 24, クレーム 4 & JP 9-309950 A, 請求項 4 & GB 2305919 A	1, 4 2-3, 5-12
X A	US 5883214 A(Siemens Aktiengesellschaft)1999. 03. 16, クレーム 1 & JP 9-501964 A, 請求項 1 & EP 715630 A	1-2 3-12
X A	EP 578462 A2(GENERAL ELECTRIC COMPANY)1994. 01. 12, クレーム & JP 6-135973 A, 特許請求の範囲 & US 5260455 A	1, 3 2, 4-12
A	JP 8-165389 A(鐘淵化学工業株式会社)1996. 06. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 8-12723 A(鐘淵化学工業株式会社)1996. 01. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 1-170604 A(鐘淵化学工業株式会社)1989. 07. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	EP 252372 A2(KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)1988. 01. 13, クレーム & JP 63-6003 A, 特許請求の範囲 & US 4904732 A	1-12